

①5 BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

- ②2 Date de dépôt 10 septembre 1970, à 10 h 30 mn.
Date de la décision de délivrance..... 4 avril 1972.
Publication de la délivrance B.O.P.I. — « Listes » n. 17 du 28-4-1972.
- ⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) C 07 c 93/00/C 07 f 9/00; C 10 I 1/00.
- ⑦1 Déposit : INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE DES CARBURANTS ET LUBRIFIANTS,
1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92-Rueil-Malmaison et ENTREPRISE DE RECHERCHES
ET D'ACTIVITÉS PETROLIÈRES-ELF, résidant en France.
- ⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1
- ⑦4 Mandataire :
- ⑤4 Nouveaux additifs azotés à usages multifonctionnels pour carburants.
- ⑦2 Invention de : Bernard Haemmerle, Bernard Sillion et Gabriel de Gaudemaris.
- ③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle :

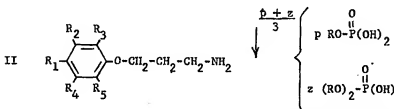
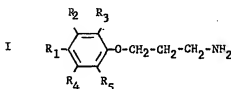
La présente invention se rapporte à des additifs améliorés, contenant de l'azote, destinés à des compositions carburantes pouvant être utilisées dans les moteurs à allumage par étincelle. L'utilisation des carburants à base d'essence, spécialement pour les moteurs d'automobile, présente au niveau du carburateur plusieurs problèmes.

- 5 Le premier est celui de la formation importante de dépôts sur les différents éléments du carburateur, dépôts qui sont responsables des ratés et du calage du moteur. De tels inconvénients sont fréquemment rencontrés dans les moteurs d'automobiles, en particulier dans les trafics urbains denses et par temps chaud. De plus, le développement du dispositif d'aspiration des gaz du carter ("Positive Crankcase Ventilation" : PCV) ayant pour but de diminuer la pollution atmosphérique contribue également pour une grande part à la formation de ce genre de dépôts. Le deuxième problème est relatif à l'apparition de cristaux de glace qui adhèrent aux parois métalliques du carburateur lorsque certaines conditions atmosphériques sont réalisées, faisant 15 intervenir le degré hygrométrique de l'air et sa température. L'accumulation de ces cristaux de glace peut être assez importante pour colmater l'orifice d'admission au niveau du papillon du carburateur. Le troisième problème consiste en la corrosion des pièces métalliques du moteur par l'eau dissoute dans l'essence. Ces trois problèmes peuvent être résolus par l'utilisation d'additifs dissous dans l'essence à des concentrations même très faibles, de l'ordre de 50 parties par million (ppm) en poids. Ces additifs ont une action détergente qui élimine les dépôts formés dans le carburateur, une action tensio-active qui évite l'adhésion des cristaux de glace aux parois métalliques, et enfin 25 une action d'anti-corrosion par le développement d'un film protecteur sur les différentes pièces métalliques du moteur. Plus précisément, l'origine des actions combinées de ce type d'additif pour essences semble due à la nature chimique de ces substances qui comportent une partie aliphatique soluble dans l'essence et une ou plusieurs parties polaires responsables de ces différentes actions. De plus, il est intéressant, principalement pour des raisons économiques, de chercher à combiner dans une seule molécule les actions précitées. De telles structures chimiques sont réalisées par les composés, objets de la présente invention, et confèrent à un mélange carburant les contenant. Les différentes actions qui ont été décrites, à savoir : la détergence, l'action anti-givre et l'action anti-corrosion.

- 35 D'autre part, on a constaté que l'augmentation de groupements polaires obtenus par l'association de composés du type acide alkylphosphoriques aux composés azotés augmentait considérablement la solubilité de l'additif dans les mélanges de solvants aromatiques et renforçait certaines des actions 40 précitées, en particulier l'action anti-givre.

BAD ORIGINAL

On atteint le but de l'invention en utilisant au moins un composé représenté par l'une des formules suivantes :



5 Dans la formule I, $R_1 R_2 R_3 R_4 R_5$ sont choisis dans le groupe comprenant l'hydrogène et les radicaux d'hydrocarbures linéaires ou ramifiés, le nombre total d'atomes de carbone de $R_1 R_2 R_3 R_4 R_5$ pris dans leur ensemble varie de 0 à 30. Dans la formule II, $R_1 R_2 R_3 R_4$ ont la même signification que précédemment, R représente un radical d'hydrocarbure aliphatique linéaire ou ramifié dont le nombre d'atomes de carbone peut varier de 8 à 18 ; p et z sont des nombres entiers choisis de telle sorte que la somme des fonctions OH mises en jeu neutralise la fonction amine du composé représenté par la formule I.

Les composés répondant à la formule I sont obtenus en utilisant le produit de cyanoéthylation d'un alkylphénol ou l'un de ses dérivés. avec l'acrylonitrile lui-même ou un mélange d'acrylonitrile et d'un solvant aromatique tel que le benzène par exemple en veillant à ce que l'acrylonitrile soit toujours en large excès par rapport à l'alkylphénol mis en jeu. Le catalyseur que l'on emploiera sera un agent basique tel que la potasse alcoolique ou un hydroxyde d'ammonium quaternaire par exemple le triton B. La réaction de cyanoéthylation est effectuée au reflux des réactifs pendant plusieurs heures. En fin de réaction, le mélange est repris par l'éther, filtré afin d'éliminer le polyacrylonitrile qui a pu se former puis évaporé. On obtient alors une huile que l'on dissout dans un alcool à poids moléculaire peu élevé tel que le méthanol ou l'éthanol, saturé d'ammoniac, et additionné d'un catalyseur d'hydrogénation, par exemple du nickel ou du cobalt. Le mélange ainsi obtenu est hydrogéné dans un autoclave sous une pression voisine de 150 kg/cm² à une température de l'ordre de 120°C pendant environ 5 h. Après filtration du mélange réactionnel obtenu en fin d'hydrogénation, on évapore l'alcool et l'on obtient une huile que l'on met en solution dans un solvant aromatique tel que le toluène ou le benzène.

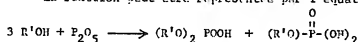
BAD ORIGINAL

La solution aromatique du composé répondant à la formule I ainsi réalisée est titrée par les méthodes classiques : titrimétrie, volumétrie, ce qui permet de déterminer la valeur en amine de cette solution et l'utiliser pour les usages industriels précités.

- 5 Les composés répondant à la formule II peuvent être obtenus par l'action d'un acide alkylphosphorique ou d'un mélange de ceux-ci sur un composé tel que I.

- 10 Parmi les acides alkylphosphoriques qui peuvent être utilisés, le mélange d'acides mono et dialkylphosphoriques obtenu par l'action de l'anhydride phosphorique sur un mélange d'alcools aliphatiques linéaires ou ramifiés du type alcool "oxo" est particulièrement avantageux.

La réaction peut être représentée par l'équation suivante :



- 15 R' désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié dont le nombre d'atomes de carbone varie de 8 à 18. Le choix de l'alcool utilisé peut être guidé par le souci d'obtenir une composition carburante résistante à l'extraction aqueuse. L'emploi d'alcools ramifiés du type éthylhexylique par exemple est, dans ce but, recommandé.

- 20 La réaction de neutralisation peut être réalisée par l'addition de l'acide choisi à une solution du composé I dans un solvant aromatique en maintenant le mélange réactionnel à une température moyenne pendant plusieurs heures. On obtient en fin de réaction une huile utilisable pour les usages industriels déjà cités.

- 25 Les composés objets de l'invention peuvent être utilisés dans l'essence à des concentrations pouvant varier entre 10 et 100 parties par million (ppm) en poids, sans formation de trouble dans le carburant, même à basse température, et associés aux autres additifs commerciaux sans inconvénient.

- 30 Les buts de l'invention seront mieux compris par les exemples non limitatifs qui suivent.

Exemple 1

- 35 Dans un ballon tricol de 500 ml équipé d'un réfrigérant ascendant, d'un thermomètre et d'un barbotage d'argon, on dispose 44,08 g de nonylphénol, soit 0,2 N, 127,34 g d'acrylonitrile, soit 2,4 N et 3 ml de triton B. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 24 h puis la solution est reprise par de l'éther filtré puis lavée à l'eau. la phase étherée est ensuite séchée sur sulfate de magnésium, puis évaporée ; on obtient une huile (56,53 g) dont l'analyse et le spectre I.R. montrent qu'il s'agit d'un composé renfermant les

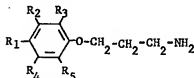
- groupes nitrile et éther provenant de la cyanoéthylation du nonylphénol. Le rendement de la réaction est de 70 %. 26 g de l'huile ainsi obtenue sont dissous dans 105 ml de méthanol dans lequel on a préalablement dissous 10,95 g d'ammoniac. On additionne au mélange 3 g de nickel de Raney et l'ensemble du mélange est placé dans un autoclave de 250 ml. La pression d'hydrogène est portée à 150 kg/cm² et l'on monte la température à 120° C pendant 3 h, puis encore 2 h à cette température en maintenant continuellement l'agitation de l'appareil. On filtre la solution méthanolique en fin de réaction, puis on évapore le solvant. On obtient alors 25,26 g d'huile dont l'analyse à l'infra-
- 10 rouge montre qu'il s'agit d'un composé décrit par la formule I où $R_1 = \text{nonyl}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$. Le rendement de la réaction d'hydrogénation est déterminé par le titrage des groupements amine par volumétrie, par un acide perchlorique préalablement titré. Le rendement de l'hydrogénation est de 90,5 % par rapport au nitrile mis en jeu. Le rendement en le composé I est donc de 64 % par rapport
- 15 à l'alkylphénol initialement mis en jeu.

Exemple II

- Dans un tricol équipé d'un thermomètre, d'une agitation et d'un dispositif d'introduction, on dispose 48,32 g d'une solution sulfurique d'un composé I préalablement titrée. On ajoute alors en 1/2 h 13,8 g d'un mélange équimolaire d'acide octylphosphorique monoacide et diacide. On maintient ensuite
- 20 l'agitation pendant 1 h 30 à une température voisine de 70° C. A la fin de la réaction, on dispose d'une solution xylénique titrée en le composé décrit par la formule II où $R_1 = \text{nonyl}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$, $R = \text{octyl}$, $p = z = 1$.

Revendications

- 1/ Nouveaux composés organiques répondant à la formule :



- dans laquelle R_1 R_2 R_3 R_4 R_5 sont choisis dans le groupe formé par l'hydrogène et les radicaux monovalents d'hydrocarbures comprenant de 1 à 30 atomes de carbone.
- 2/ Nouveaux composés organiques selon la revendication 1, comprenant en outre au moins une molécule choisie parmi les acides alkylphosphoriques de formules
- 10
$$RO-\overset{\overset{O}{\parallel}}{P}(OH)_2 \quad \text{et} \quad (RO)_2\overset{\overset{O}{\parallel}}{P}-OH$$
- dans lesquelles R est un radical monovalent d'hydrocarbure aliphatique saturé qui comprend de 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de molécules d'acides alkylphosphoriques étant tel que le nombre de groupements OH soit au plus égal au nombre de groupements amines.
- 15 3/ Procédé de préparation d'un composé selon la revendication 1, dans lequel on fait réagir un alkylphénol sur l'acrylonitrile suivi de l'hydrogénation du composé obtenu.
- 4/ Procédé de préparation d'un composé selon la revendication 2 dans lequel on ajoute à un composé selon la revendication 1 au moins un acide alkylphosphorique, préparé par action de l'anhydride phosphorique sur au moins
- 20 un alcool aliphatique linéaire ou ramifié dont la molécule comprend de 8 à 18 atomes de carbone.
- 5/ L'utilisation des produits selon la revendication 1 et 2 comme additifs d'essences à action détergente, anti-givre et d'anti-corrosion.
- 25 6/ L'utilisation selon la revendication 5, dans laquelle on emploie une concentration en additif comprise entre 10 et 100 parties par million en poids.
- 7/ Les essences comprenant au moins un composé selon l'une des revendications 1 et 2.